

09/042.681

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1997年 3月13日

出 願 番 号

Application Number:

平成 9年特許願第058941号

出 願 人

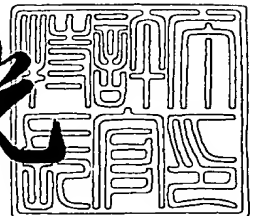
Applicant (s):

松下電器産業株式会社

1998年 2月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平10-3006562

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205080055

【提出日】 平成 9年 3月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/62  
H01M 10/40

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 石田 明子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 西村 賢

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 小川 昌彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 江田 信夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 北川 雅規

【特許出願人】

【識別番号】 000005821  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代表者】 森下 洋一

【代理人】

【識別番号】 100078204  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 滝本 智之

【選任した代理人】

【識別番号】 100097445  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9308195

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム遷移金属複合酸化物を活物質とする正極、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素、金属酸化物、ポリマーよりなる群から選ばれた1種以上の活物質を含む負極および有機電解液から主に構成されたリチウムイオン二次電池において、負極に $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ からなる群より選ばれた少なくとも1種以上からなる電池の充放電反応に関与しないセラミックを活物質100重量部に対し0.01～20重量部含有するリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 上記セラミックは粒径 $1.0\mu m$ 以下の粒子である請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 リチウム遷移金属複合酸化物を活物質とする正極、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素、金属酸化物、ポリマーよりなる群から選ばれた1種以上の活物質を含む負極および有機電解液から主に構成されたリチウムイオン二次電池において、負極に粒径 $1.0\mu m$ 以下の $Al_2O_3$ 粒子を活物質100重量部に対し0.01～20重量部含有するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池の、特にその負極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

リチウム電池、中でも充電式のリチウム二次電池は高電圧、高エネルギー密度を有する新型二次電池として近年盛んに研究開発が行われている。初期の研究においては負極にリチウム金属を用いたリチウム二次電池が高エネルギー密度電池として大きな期待を寄せられていた。しかしながら負極にリチウム金属を用いた場合、充電時に生成する樹枝状リチウム（デンドライト）が電池の充放電によって成長し、電池の内部短絡、さらには電池の異常な温度上昇といった問題を引き

起こす。こういった安全面での課題は未だ解決はなされていない。

【0003】

上記問題点を解決するために、リチウム金属単独ではなく、アルミニウム、鉛、インジウム、ビヒマス、カドミウムなどの低融点金属とリチウムの合金を負極に用いる試みがなされてきた。しかしながらこの場合も、充放電にともない微細化した合金がセパレータを貫通し、内部短絡を招くなど実用性は難しく、問題の解決は成し得なかった。

【0004】

一方、上記の問題を解決するものとして最近では負極に炭素を用い、正極にはリチウム含有遷移金属化合物を用いたリチウムイオン二次電池が主流となってきた。この電池系では負極のカーボン中へのリチウムイオンの吸蔵・放出により充放電を行うため、充電に伴うデンドライトが生成しない。よって良好なサイクル特性を持ち、安全性にも優れた電池となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

前述のように現在リチウムイオン二次電池では、負極にカーボンを活物質として用い、カーボン中へのリチウムイオンの吸蔵・放出によって充放電を行っている。このように粉体を活物質として用いた場合、電池の負極に求められる要件として、カーボン自身のリチウムイオンの吸蔵・放出能力と共に、電池という限られた体積中に如何に多量のカーボンを詰め込み得るかという充填性が挙げられる。リチウムイオン二次電池では通常、集電体である金属薄膜の両面、もしくは片面にカーボンと接着剤の混合ペーストを塗布し、極板としたものを乾燥後、圧延して電極を形成する。このように高い充填性を持った高容量型の極板では、活物質粒界に存在する限られた隙間でのイオン伝導をより速やかにすることが技術的に重要となる。つまり、負極内部でのより円滑なイオンの拡散を得ることで、電極の内部抵抗を削減し、高率放電時においても高容量のリチウムイオン二次電池が可能となる。

【0006】

本発明はこのような課題を解決するものであり、高率放電特性に優れた高容量

の新型リチウムイオン二次電池を提案するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために本発明では、負極に $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ からなる群より選ばれた少なくとも1種以上からなる電池の充放電反応に関与しないセラミックを活物質100重量部に対し0.01～20重量部含有することにより、円滑なりチウムイオン拡散を得て電池の内部抵抗の低減により、特に高率放電時においての高容量化を目的とするものである。また同時にセラミック粒子を極板中に添加することで極板強度の向上も図られ、特にサイクル寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池の作製が可能となる。

【0008】

特開平7-235293号公報では周期律表IV-BまたはV-B属の半金属を主とする化合物をドーパントした活物質を用い、電子伝導性を向上したと報告している。これは、負極の活物質自体の改質であり、本願とは目的、手段ともに異なるものである。また特開平7-153495号公報では正極中に $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ を、特開平7-153496号公報では正極中に $BaO$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ を添加混合することで、充電状態時においてリチウムイオンが脱ドーブした正極活物質の安定性を向上し、充放電サイクルに伴う容量劣化が改善すると報告している。これは正極に添加し、正極活物質の安定性を図るものであり、負極に添加する本願とは根本的に構成が異なり、作用、目的も異なるものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明は、負極に $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ からなる群より選ばれた少なくとも1種以上からなる電池の充放電反応に関与しないセラミック粒子を活物質100重量部に対し0.01～20重量部含有するリチウムイオン二次電池に関するものである。電極内部にセラミック微粒子を混合することで保液性およびイオン伝導性が向上し、内部抵抗の低い電極を作製することができる。またこの電極を用いて電池を構成することで高率充放電特性に優れ、

さらに極板の機械強度も増加するため、充放電末期の充放電特性にも優れたリチウムイオン二次電池となる。セラミック粒子の添加量は0.01重量部以下では添加効果が認められず、20重量部以上では容量が減少するため、0.01~20重量部が良い。これは20重量部以上ではセラミックが電極中に多量に存在することでイオン伝達路である電解質体積が激減するため容量が減少し、また、0.01重量部以下では添加の効果が現れないためと考えられる。

#### 【0010】

さらに、セラミック粒子は、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のものを用いる。

#### 【0011】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を図面とともに説明する。

#### 【0012】

##### （実施例1）

本発明のアルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）粒子を混合した負極を用いて円筒形リチウムイオン二次電池を構成した。

#### 【0013】

図1に本発明の円筒形リチウムイオン二次電池の縦断面図を示す。図において1は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合した負極であり下記に示す方法にて作製した。まず負極活物質として黒鉛粉末を90重量部に対し、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部および溶剤であるN-メチル-2ピロリドンを混合、さらに所定粒径の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を所定量混合して練り、ペースト状にした。この合剤の所定量を負極集電体である銅箔の両面に塗布し、これを乾燥、圧延した後所定の大きさに切断し、リチウムイオン二次電池用負極1を作製した。3は正極であり、下記に示す方法にて作製した。まず $\text{LiCoO}_2$ 正極活物質100重量部に対し、アセチレンブラック3重量部、ポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパーションを9重量部を加えて練りペースト状にした。これを正極集電体であるアルミニウム箔の両面に塗布し乾燥、圧延した後、所定の大きさに切断してリチウムイオン二次電池用正極3を得た。5はポリエチレン製の微孔性フィルムからなるセパレータで、正極3と負極1との間に介在し、全体が渦巻状に極板群を構成している

。この極板群の上下の端にはそれぞれポリプロピレン製の上部絶縁板6、下部絶縁板7を配して、鉄にニッケルメッキしたケース8に挿入する。そして正極リード板2をチタン製の封口板10に負極リード板2をケース8の底部にそれぞれスポット溶接した後、所定量の電解液をケースに注入し、ガスケット9を介して電池を封口板10で封口して本発明の円筒形リチウムイオン二次電池とする。電池の寸法は直径14mm、高さ50mmである。なお、11は電池の正極端子であり、負極端子は電池ケース8がこれを兼ねている。ここでは電解液にエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比25：75で混合した溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1.5モル／リットル溶解してなる非水電解液を用いた。

【0014】

(実施例2)

負極に混合する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の粒径を0.5 $\mu\text{m}$ に固定し、添加率を黒鉛90重量部、結着剤10重量部に対し0.01、5、10、20、30重量部の4種類とした以外は実施例1と同様にして本発明の円筒形リチウムイオン二次電池を構成した。

【0015】

(実施例3)

負極に混合する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の添加率を黒鉛90重量部、結着剤10重量部に対し5重量部に固定し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の粒径を0.5、1.0、10、20 $\mu\text{m}$ の3種類とした以外は実施例1と同様にして本発明の円筒形リチウムイオン二次電池を構成した。

【0016】

(比較例1)

負極に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を含まないこと以外は実施例1と同様にして比較例1の円筒形リチウムイオン二次電池を構成した。

【0017】

これら実施例1～実施例3、および比較例1の電池の特性を評価した。その結果を図2～図5に示す。

【0018】



図2に実施例1および比較例1で得られたリチウムイオン二次電池の10サイクル目の放電曲線を示す。電池試験は充電100mA、放電500mAの定電流充放電で、充電終止電圧を4.2V、放電終止電圧を3.0Vとし、20℃の環境下でサイクル試験を行った。その結果、比較例1の電池は容量405mAhであるのに対し、負極に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合した実施例1の本発明の電池は容量も430mAhと6%増加した。これは、電池の内部抵抗が低いため放電時の電圧降下が小さく高い電圧を維持したためである。

## 【0019】

図3に実施例1および比較例1で得られたリチウムイオン二次電池の電流-容量特性を放電電流値に対する放電容量として示す。電池試験は充電を100mAの定電流とし、放電を100、250、500、1000mAで検討した。100mAの低率放電では、負極に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合した実施例1の電池は、活物質の低下により比較例1の電池に比べて4%容量が減少したが、250mA以上の高率放電で容量の向上が見られた。また、比較例1の電池は1000mAの放電では、100mAの放電時の約83%容量を示すのに対し、実施例1の電池では90%もの高い容量維持率が認められた。

## 【0020】

図4は実施例2で得られたリチウムイオン二次電池の負極中に混合した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の添加率に対する放電容量を示した図である。電池試験は充電100mA、放電500mAの電流値で20℃にて行った。その結果、放電容量は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の添加量とともに向上し、5重量%で最大値430mAhを示した。しかし、20重量%以上では逆に添加による容量の減少がみられた。これはセラミック微粒子が電極中に多量に存在することでイオン伝達路である電解質体積が激減するためと考えられる。よって電極中に混合する前記セラミック微粒子は20重量%以下が適当であり、このとき高容量のリチウム二次電池が得られる。

## 【0021】

図5は実施例3で得られたリチウムイオン二次電池の負極中に混合した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の粒径に対する放電容量を示した図である。その結果、混合した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子径の低下とともに放電容量は向上し、粒径10μm以下で420mAh以

上の高い容量が得られた。これはリチウムイオンの伝達にはセラミック粒子のもつ表面多孔部が、より詳しくは多孔体積が関与しており、粒径が小さく、表面積の大きなセラミック粒子を用いることでより効果的なイオン拡散能が得られたためであると考えられる。

【0022】

なお充電、放電いずれの状態でも充放電後の負極のX線解析では $Al_2O_3$ ピークの差異は認められなかった。このことから $Al_2O_3$ はリチウムの吸蔵・放出には関与していないと考えられる。

【0023】

さらに、実施例1および比較例1のリチウムイオン二次電池のサイクル特性を検討した。電池試験は放電電流を500mAとし、上限終止電圧4.2V、下限終止電圧を3.0Vとし20℃の環境下で行った。その結果、0、100、500サイクルでの放電容量を（表1）に示す。

【0024】

【表1】

	初期容量 (mAh)	100サイクル容量 (mAh)	500サイクル容量 (mAh)
実施例1	430	414	404
比較例1	405	376	365

【0025】

表1より、比較例1の電池では100サイクルでは初期容量の93%、500サイクルでは90%に減少しているのに対し、実施例1の本発明の電池では500サイクルでも初期容量の94%の容量を維持した。また500サイクル後の電池を分解して負極を観察したところ、 $Al_2O_3$ を添加した実施例1の極板は添加しない比較例1の極板に比べ負極合剤の脱落が少なく強度が高かった。

【0026】

なお、本実施例では非水電解液の溶質として $\text{LiPF}_6$ を用いたが、これは $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiAsF}_6$ あるいは $\text{LiBF}_4$ などの他のリチウム塩であってもよい。

【0027】

また、本実施例では非水電解液の溶媒にエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒を用いたが、これは他の有機溶媒単独もしくは混合溶媒であってもよい。

【0028】

なお、本実施例では正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を用いたが、これは $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ )、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ )であってもよい。

【0029】

また、本実施例では負極に炭素材料として黒鉛粉末を用いたが他の炭素質材料や金属酸化物、金属窒化物などであってもよい。

【0030】

また、本実施例ではセラミック粒子として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いたが、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ および $\text{Na}_2\text{O}$ などでも同様の効果がみられた。

【0031】

また、本実施例ではセラミックの粒子を用いたが、粒子の形状は球形に限らず、大きな比表面積を持つ繊維状のセラミックでも同様の効果がみられた。

【0032】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、負極極板中にセラミック粒子を混合することで、極板のイオン伝導度が向上し、特に高率放電時における電極容量が向上したりリチウムイオン二次電池が得られた。さらに、極板強度が高くなることでサイクル特性に優れた高容量のリチウム二次電池が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電極を用いたリチウムイオン二次電池の構造縦断面図

【図2】

本発明のリチウムイオン二次電池および比較例1のリチウムイオン二次電池の放電曲線を示す図

【図3】

本発明のリチウムイオン二次電池および比較例1のリチウムイオン二次電池のレート特性を示す図

【図4】

負極中に混合した $Al_2O_3$ 粒子の添加率に対する放電容量を示す図

【図5】

負極中に混合した $Al_2O_3$ 粒子の粒子径に対する放電容量を示す図

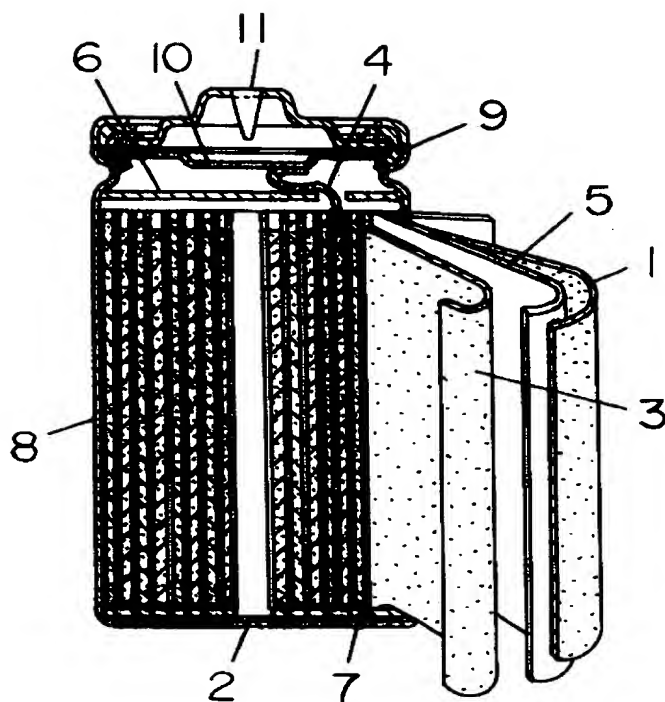
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 負極リード板
- 3 正極
- 4 正極リード板
- 5 セパレータ
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板
- 8 ケース
- 9 ガスケット
- 10 封口板
- 11 正極端子

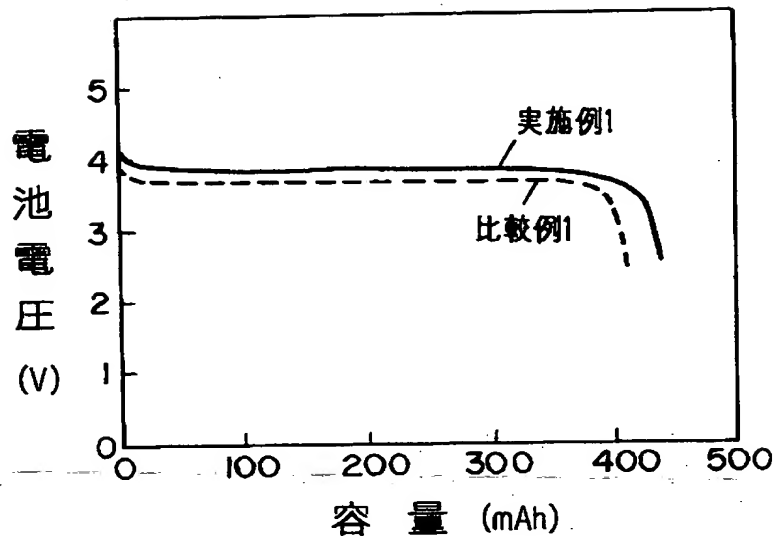
【書類名】 図面

【図1】

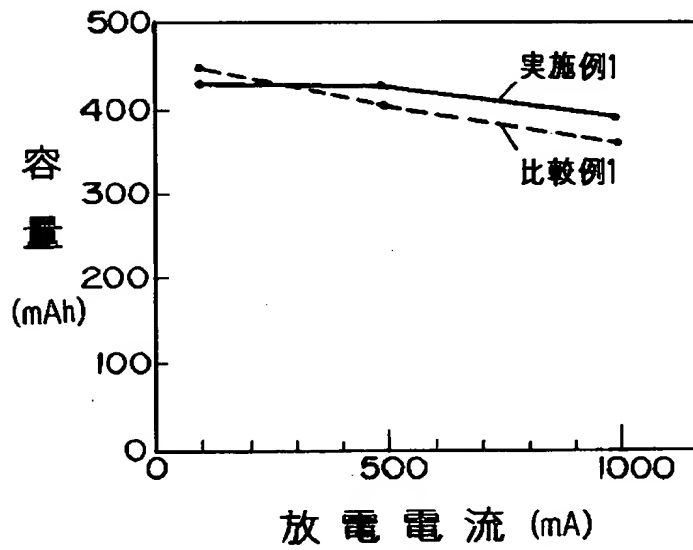
- 1 --- 負極
- 2 --- 負極リード板
- 3 --- 正極
- 4 --- 正極リード板
- 5 --- セパレータ
- 6 --- 上部絶縁板
- 7 --- 下部絶縁板
- 8 --- ケース
- 9 --- ガスケット
- 10 --- 封口板
- 11 --- 正極端子



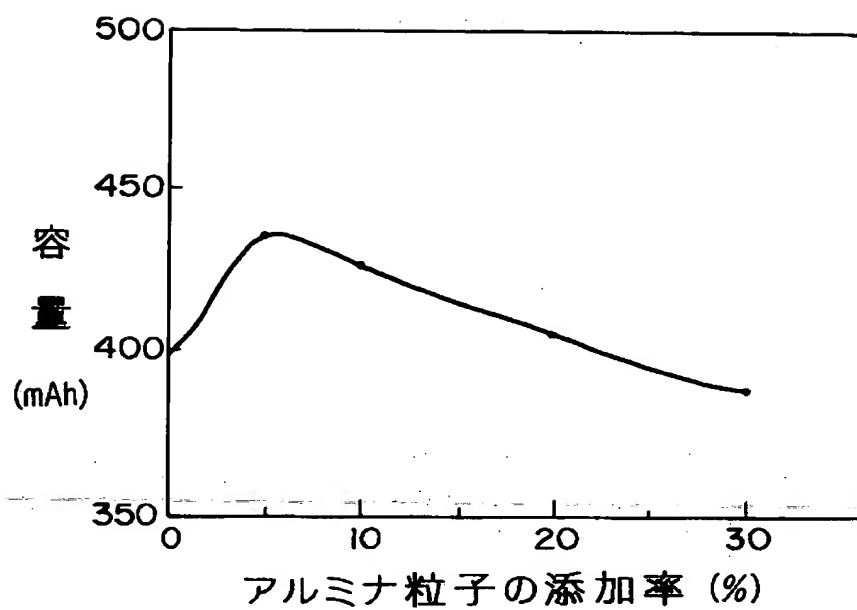
【図2】



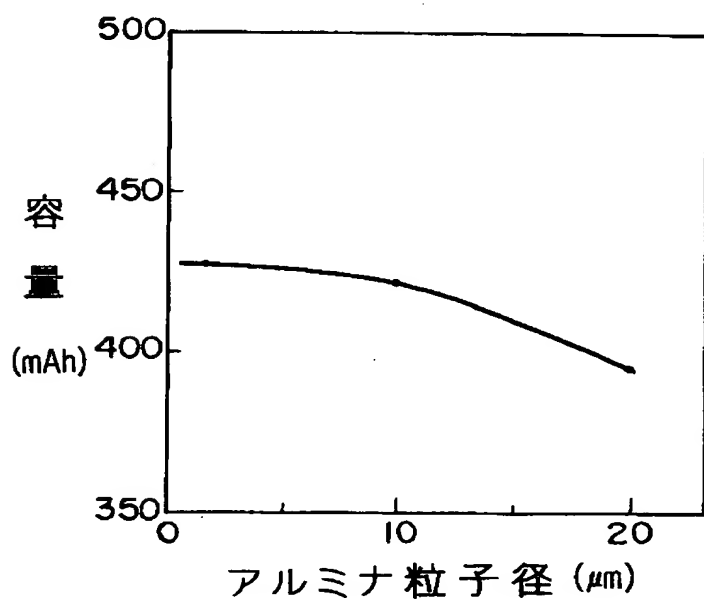
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電流特性に優れた高容量のリチウム二次電池を作製する。

【解決手段】 負極中にセラミック粒子を混合することで電極中のイオン伝導度を向上し、電池の内部抵抗を削減した。これにより高率放電において、より高容量のリチウム二次電池が得られた。

【選択図】 図2



【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000005821  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100078204  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006 松下電器産業株式  
会社内  
【氏名又は名称】 滝本 智之  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100097445  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業  
株式会社内  
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社